

24. 5. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月24日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-120461  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-120461]

出願人 独立行政法人物質・材料研究機構  
Applicant(s):

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

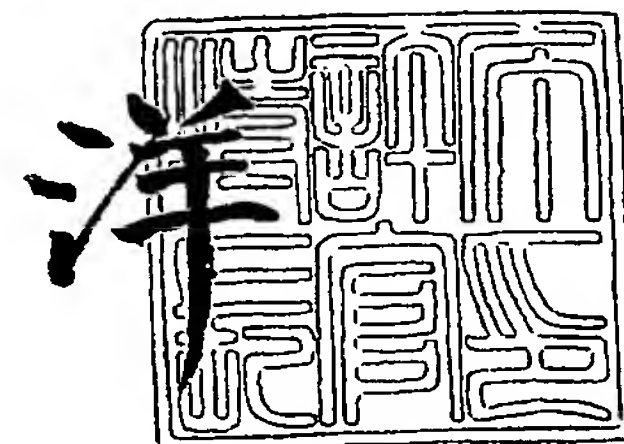
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-MS-270

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/08

【発明の名称】 酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 後藤 真宏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 笠原 章

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 大石 哲雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 土佐 正弘

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

## 【氏名】

吉原 一紘

## 【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】 岸 輝雄

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜用基板上に酸化銅薄膜を真空減圧下でプラズマ成膜する際に、導入される希ガスと酸素ガスとの混合ガスにおける酸素ガス濃度を 0～85%分圧の範囲として CuO を主とする酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法。

【請求項 2】 酸素ガス濃度を 3～20%分圧の範囲として酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする請求項 1 の成膜方法。

【請求項 3】 酸化銅薄膜は結晶配向させていることを特徴とする請求項 1 または 2 の成膜方法。

【請求項 4】 CuO をターゲットとしてプラズマスパッタ成膜することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの成膜方法。

【請求項 5】 基板上の酸化銅薄膜低摩擦材料であって、その組成において CuO を主として、大気中および  $3 \times 10^{-5}$  Pa の真空減圧中のいずれにおいても摩擦係数が 0.06 以下であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料。

【請求項 6】 プラズマ成膜された薄膜であることを特徴とする請求項 5 の酸化銅薄膜低摩擦材料。

【請求項 7】 酸化銅薄膜は結晶配向されていることを特徴とする請求項 5 または 6 の酸化銅薄膜低摩擦材料。

【請求項 8】 請求項 5 ないし 7 のいずれかの酸化銅薄膜低摩擦材料により摺動面がコーティングされていることを特徴とする摺動装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、大気中または超高真空中の摩擦係数が低く制御された酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術と発明の課題】

高温、高湿中で高速回転するタービンや、宇宙ステーションの駆動装置等の極限環境下で駆動される機器や装置の場合には、これらを構成する部材としては低摩擦材料であることが必要であるが、これらの環境下では、高温、高湿環境暴露にともなう部材酸化や部材への原子状酸素の衝突にともなう摩擦係数の増大という問題がある。酸化劣化による摩擦係数の増大である。

## 【0003】

この問題点を解消するための方策として、酸化物であって、しかも低摩擦性である材料を用いることが考慮されるが、実際には、このような酸化物材料はほとんど見出されていないのが実情である。

## 【0004】

たとえば、原材料が極めて安価で、取扱いが容易でもある銅酸化物については、表面酸化により形成した酸化銅の場合でも、このものが大気中ならびに真空中での摩擦係数がおよそ0.2以上と大きいため、低摩擦材料としての利用は困難であると考えられてきた。これまでに報告されているものでは、摩擦係数は、大気中で1.6、真空中で0.4と大きいのが実情である（文献1）。

## 【0005】

しかしながら、酸化物薄膜を用いた低摩擦材料が実現できれば、極めて安価な原材料を用いることができ、しかも酸化物であることから酸化による摩擦係数の増大の心配がないため、電力分野や航空・宇宙分野などの様々な分野で応用できるものと期待される。

## 【0006】

## 【文献1】

J.R.Whitehead, Proc. Roy. Soc., A210(1950)109

## 【0007】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、低い摩擦係数を持つ薄膜の形成を容易にすることのできる、新しい技術手段を提供することを課題としている。

## 【0008】

**【課題を解決するための手段】**

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 に、成膜用基板上に酸化銅薄膜を真空減圧下でプラズマ成膜する際に、導入される希ガスと酸素ガスとの混合ガスにおける酸素ガス濃度を 0 ～ 8 5 % 分圧の範囲として  $\text{CuO}$  を主とする酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法を提供する。

**【0 0 0 9】**

また、この出願の発明は、第 2 に、酸素ガス濃度を 3 ～ 2 0 % 分圧の範囲として酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする上記の酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法を提供し、第 3 には、酸化銅薄膜は結晶配向させることを特徴とする成膜方法を、第 4 には、 $\text{CuO}$  をターゲットとしてプラズマスパッタ成膜することを特徴とする成膜方法を提供する。

**【0 0 1 0】**

そして、この出願の発明は、第 5 には、基板上の酸化銅薄膜であって、その組成において  $\text{CuO}$  を主として、大気中および  $3 \times 10^{-5} \text{Pa}$  の真空減圧中のいずれにおいても摩擦係数が 0. 0 6 以下であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を提供し、さらに、この出願の発明は、第 6 に、プラズマ成膜された薄膜であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を、第 7 には、酸化銅薄膜は結晶配向されていることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を、そして第 8 には、上記の酸化銅薄膜により摺動面がコーティングされていることを特徴とする摺動装置をも提供するものである。

**【0 0 1 1】**

従来、銅酸化物は大気中ならびに真空中において摩擦係数が大きく、低摩擦材料としては全く注目されてこなかったが、この出願の発明者は、プラズマ成膜においては  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}$  の 3 成分の組成の変化と、X 線構造解析による結晶成長方位、結晶性といった構造因子の変化を摩擦特性との関係から詳細に検討してきた。この出願の発明は、このような詳細な検討の結果から得られた知見に基づいてなされたものである。この出願の発明によって、従来の知識や経験からは全く予期し得ない、低摩擦係数を有する酸化銅薄膜が提供される。この酸化



銅薄膜について特筆されることは、大気中においても、また宇宙空間等の超高真空環境においても極めて低レベルの、たとえば0.06以下の摩擦係数をもつものとして提供されることである。このような低い摩擦係数を有する酸化銅薄膜は、精密機器や宇宙関連機器等の摺動面のコーティングとして極めて有用である。そして、この出願の発明により、摩擦特性だけでなく電気特性や光学特性などの諸特性を変化させることも可能となる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下に、その実施の形態について説明する。

#### 【0013】

この出願の発明である酸化銅薄膜の成膜方法においては、成膜用基板上に酸化銅薄膜をプラズマ気相成膜する。

#### 【0014】

プラズマ成膜は、従来から知られているスパッタリング（スパッタ）やイオンプレーティング等の、いわゆる減圧（真空）下での低温プラズマと呼ばれている方法として実施することができる。たとえばマグネトロンスパッタ、高周波励起イオンプレーティング等の方法である。なお、蒸発源物質が用いられる場合には、これらは、抵抗加熱やイオンビーム照射等によって蒸発させることができる。レーザーアブレーション法が採用されてもよい。

#### 【0015】

この出願の発明の酸化銅薄膜の成膜方法では、たとえば以上のプラズマ成膜の手段を採用し、真空減圧下で成膜する。この際の真空減圧度については、通常は、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の範囲が、より好適には、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空減圧度とすることが考慮される。

#### 【0016】

プラズマ成膜用の真空槽内を上記のとおり真空減圧度とした後に、プラズマ成膜のための希ガスと酸素ガスとの混合ガスを導入してプラズマ放電を行う。この混合ガスについて、この出願の発明では、混合ガス中の酸素ガスの濃度を0～

85%分圧となるようにする。上限の85%については、成膜された酸化銅薄膜の大気中および真空減圧中での摩擦係数が0.1を超えない範囲とするものである。酸素濃度が85%より過剰になる場合には、摩擦係数が0.1以上となり、特に真空減圧下での摩擦係数が大きくなるので好ましくない。

#### 【0017】

酸素濃度は0%、すなわち希ガス100%であってもよいが、大気中と真空減圧下、特に、指標として示すことのできる $1 \times 10^{-5}$ Paの真空下のいずれにおいても摩擦係数が0.06以下となり、両者の場合での摩擦係数の差異が最も小さくなる、酸素濃度3~20%分圧の範囲とすることが好ましい。

#### 【0018】

このように優れた低摩擦係数の、この出願の発明における酸化銅薄膜は、その組成においては、CuOを主としている。Cu<sub>2</sub>O、Cuが混入されていてもよいが、その組成において、CuOが90モル%以上の、さらには実質的にCuOのみによって構成される。そして、この出願の発明のCuO薄膜で特徴的なことは、その結晶構造が異方性を有し、基板配向性を有していることである。

#### 【0019】

上記の酸素濃度が85%を超えても配向しているが、配向方位、配向結晶成分比などが変化することが確認されている。

#### 【0020】

酸素ガスとともに真空槽内に導入される希ガスについては、アルゴン、ヘリウム、キセノン、クリプトン等であってよい。

#### 【0021】

また、この出願の発明における基板は、導電体、絶縁体、半導体のうちの各種のものであってよく、その形態も平板状、曲面状、凹凸異形状、その他各種のものとしてすることができる。

#### 【0022】

具体的に好適な方法としてはプラズマスパッタ法が例示され、その際のターゲットとしてはCuOが例示される。

#### 【0023】



この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下に実施例を示し、さらに具体的に説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

#### 【0024】

なお、この出願の発明においては、以下の実施例の説明においても、摩擦係数の測定方法は、M.Goto, et al., J.Vac. Sci. Technol., A20(4)(2002)1458に記載の公知の方法に依拠している。

#### 【0025】

##### 【実施例】

ターゲットにCuOを用いたマグネトロンスパッタ蒸着を、汎用性のあるSU304ステンレス鋼鏡面研磨表面（表面粗さ約40nm）に対して施した。この際の条件は次のとおりとした。

#### 【0026】

スパッタターゲット：CuO 99.9% 純度

真空度： $1 \times 10^{-5}$  Pa

RFパワー：100W

基板温度：300K

プレスパッタ時間：5分

スパッタ時間：30分

以上の条件において、アルゴンと酸素との混合ガス中における酸素ガス濃度を0～100%分圧の範囲で変化させ、各々の場合について酸化銅薄膜を成膜した。

#### 【0027】

図1に、酸化濃度（分圧%）が、（a）0%、（b）6%、（c）35%、（d）100%の場合のX線回折スペクトルを、また図2および図3には、ステンレス並びにサファイア圧子を用いた時の大気中および超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の変化を例示した。

#### 【0028】

図1および図2、そして図3より、酸素濃度によってCuOの結晶構造が相違

し、基板配向性の異方性の発現によって、摩擦係数が顕著に低いものとなることがわかる。

#### 【0029】

図4および図5は、10回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数をスパッタガス ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) 中の $\text{O}_2$ 濃度との相関性として例示したものである。

#### 【0030】

図4ないし図5によって、 $\text{O}_2$ ガス85%分圧以下において、大気中および $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の真空中のいずれにおいても摩擦係数は0.06以下であること、そして、特に、3~20%分圧の範囲においては、大気中および真空中の摩擦係数の差がほとんどないことがわかる。

#### 【0031】

##### 【発明の効果】

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、摩擦係数を顕著に低く制御可能とした酸化銅薄膜の成膜方法が提供される。

#### 【0032】

この出願の発明である酸化銅薄膜の成膜方法により、大気中および超高真空中において小さな摩擦係数を有する酸化銅薄膜の成膜がはじめて実現され、また、成膜される酸化銅薄膜の組成および構造を変化させることで、摩擦係数を任意に制御することが容易に可能となることから、タービン、真空遮断器や宇宙駆動材料などの電力分野、航空・宇宙用部材のコーティング材料の製造に貢献するものと考えられる。また、この出願の発明の酸化銅薄膜は、酸化による摩擦係数の増大を回避できるため長寿命な低摩擦材料として利用でき、さらには、用途に応じて摩擦係数の異なるコーティングを施すことも可能であることから、コーティング材料として強く実用化が期待される。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

酸素濃度を変化させた場合のX線回折スペクトルである。

#### 【図2】

ステンレス圧子を用いた時の大気中と超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の

変化を例示した図である。

【図 3】

サファイア圧子を用いた時の大気中と超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の変化を例示した図である。

【図 4】

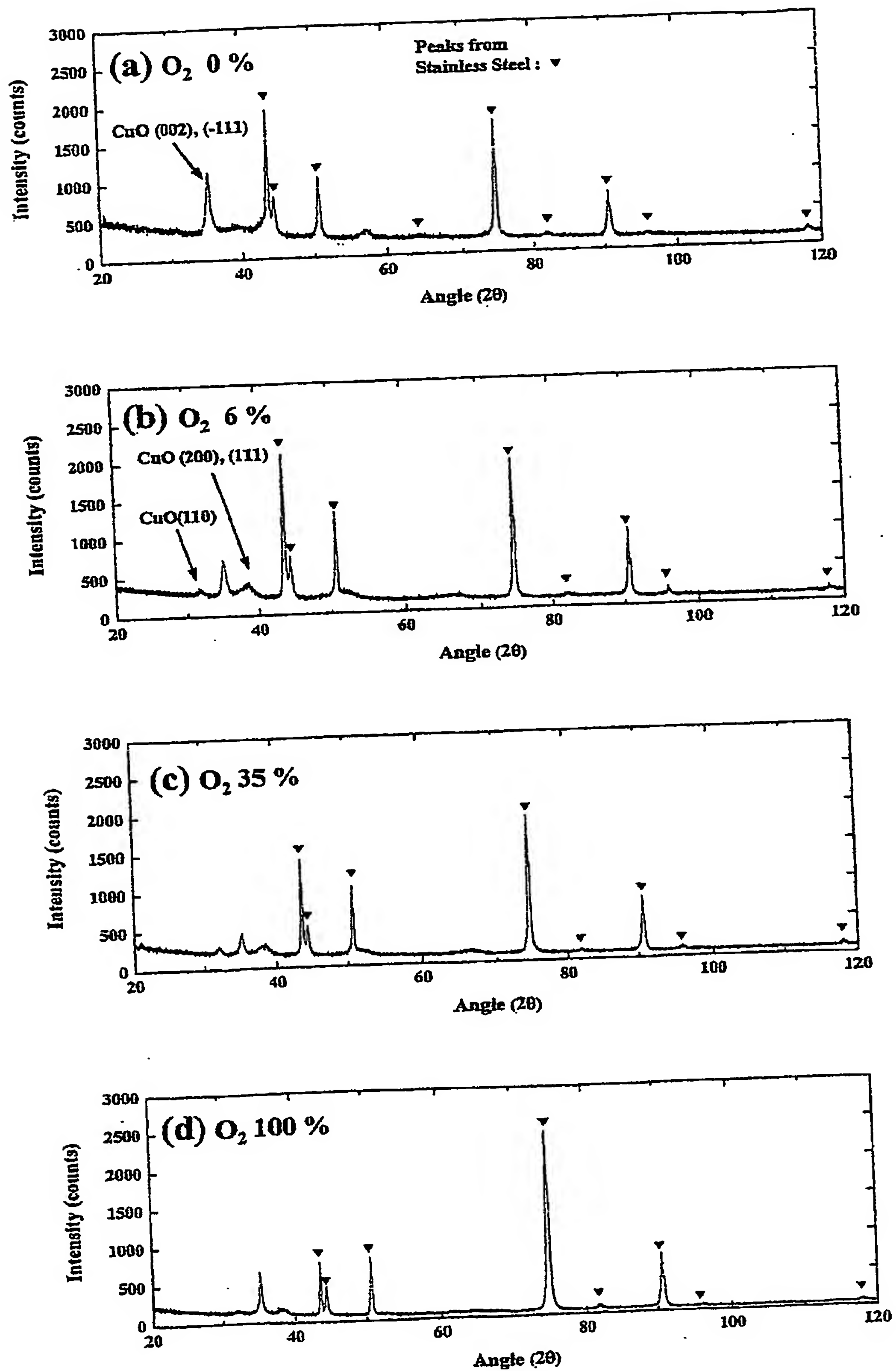
ステンレス圧子の場合の 1 0 回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数を酸素濃度との相関として例示した図である。

【図 5】

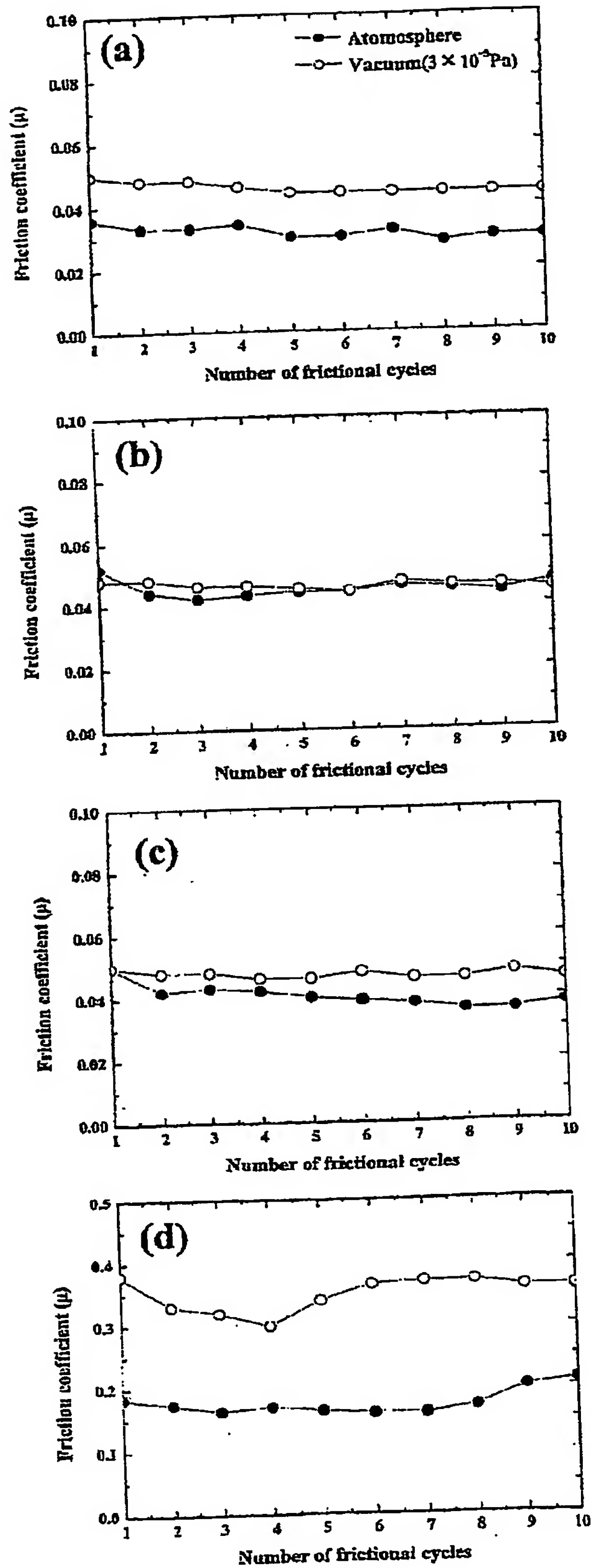
サファイア圧子の場合の 1 0 回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数を酸素濃度との相関として例示した図である。

【書類名】 図面

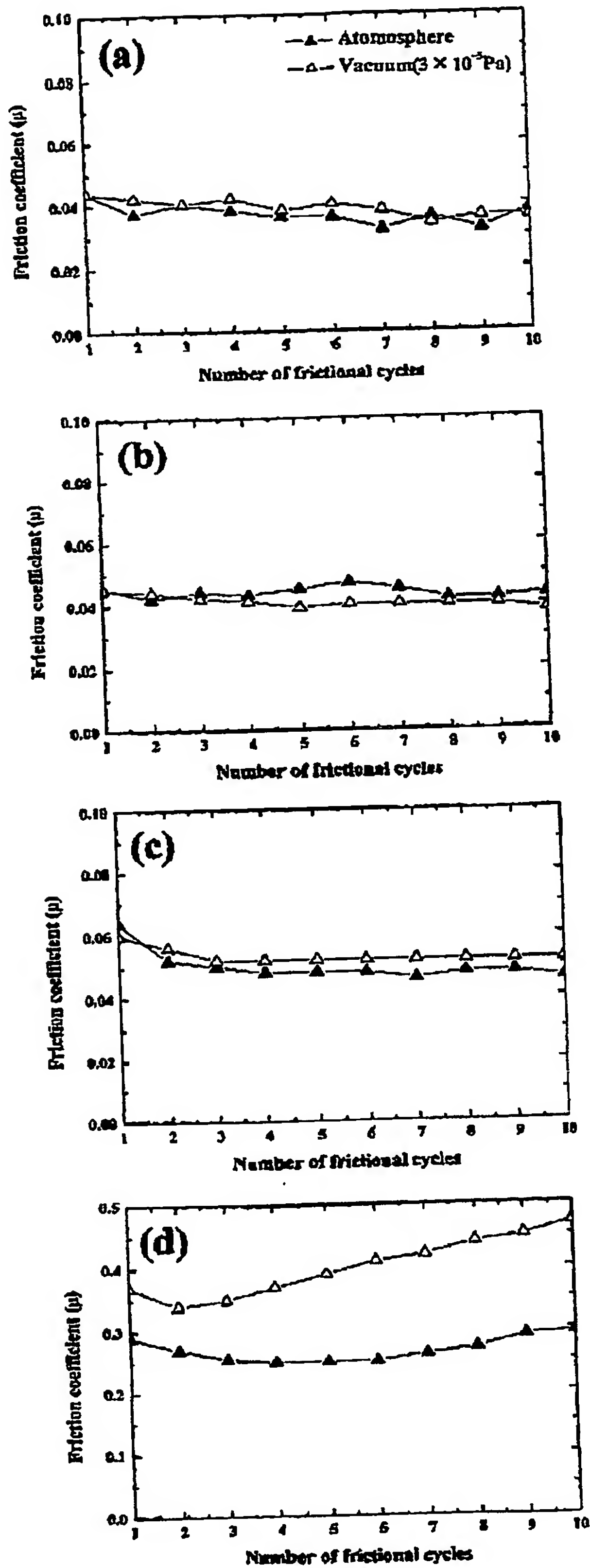
【図 1】



【図 2】

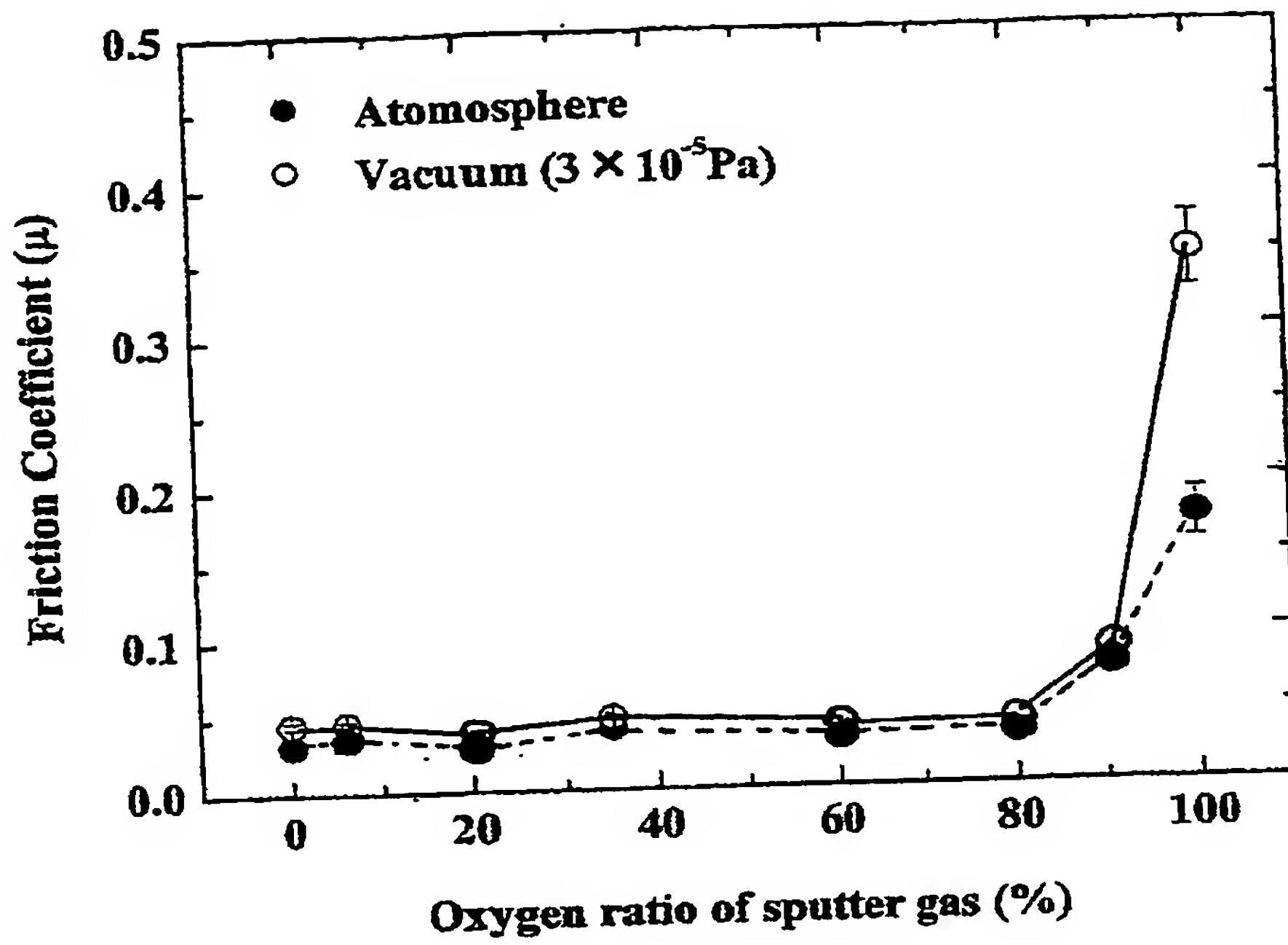


【図 3】

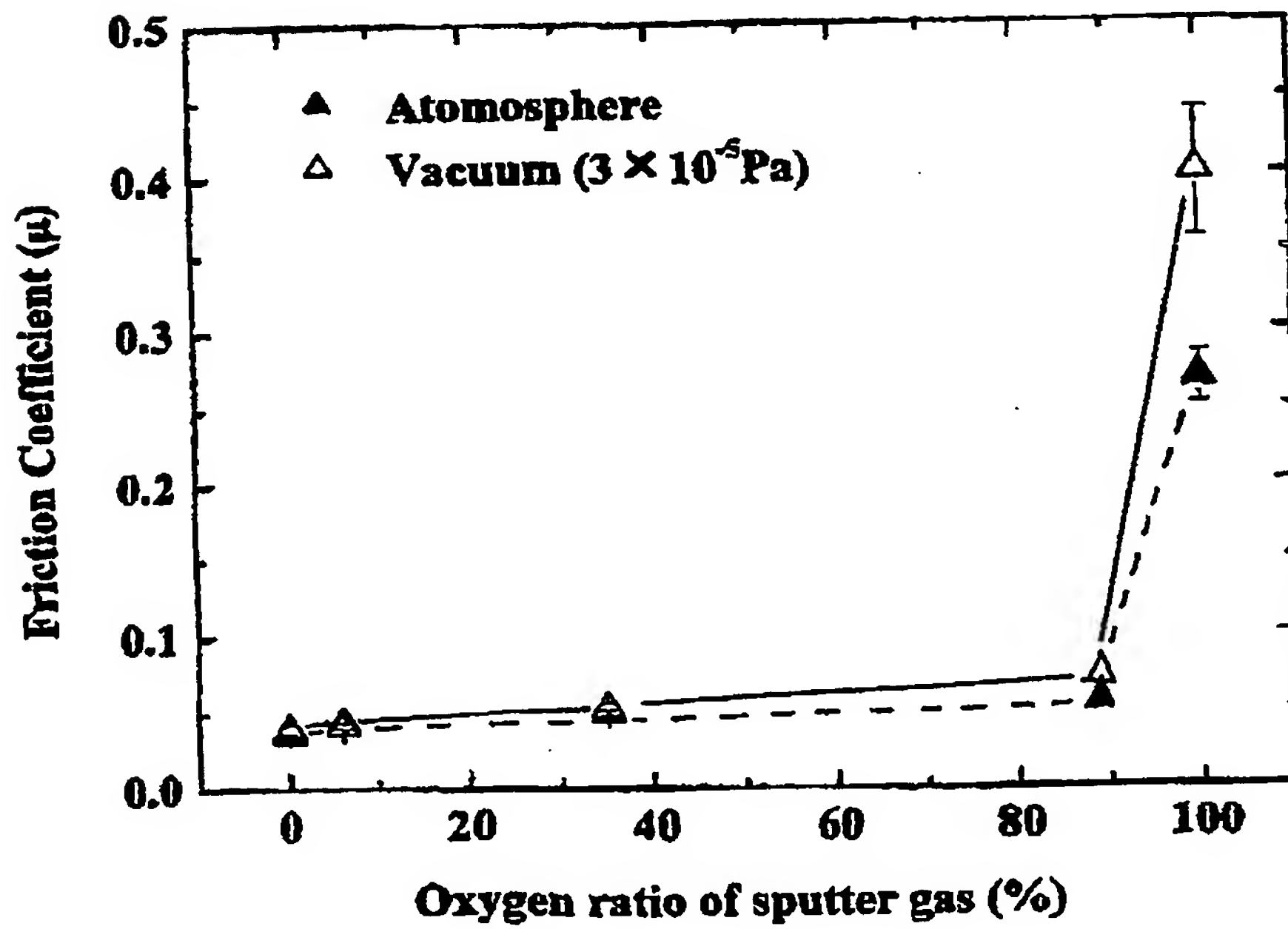




【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 摩擦係数を顕著に低く制御可能とした酸化銅薄膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 成膜用基板上に酸化銅薄膜をプラズマ成膜する方法において、導入される希ガスと酸素ガスとの混合ガスにおける酸素ガス濃度を 0 ～ 8 5 % 分圧の範囲として  $\text{CuO}$  を主とする酸化銅薄膜を成膜する。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 3 - 1 2 0 4 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構